

PAT-NO: JP02003040844A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003040844 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT MATERIAL AND

COMPOUND USED

FOR THE SAME

PUBN-DATE: February 13, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKUBO, YASUSHI

N/A

OSHIYAMA, TOMOHIRO

N/A

KITA, HIROSHI

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KONICA CORP

N/A

APPL-NO: JP2001229392

APPL-DATE: July 30, 2001

INT-CL (IPC): C07C211/57, C07C211/61 , C07D217/02 , C07D237/30 ,
C09K011/06
 , H05B033/12 , H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence
element
emitting light in high brightness, and to provide a compound used for
the same.

SOLUTION: This compound is represented by general formula (1) or
(2) [one of
T1 to T2 is a substituent; R1 to R14 are each H or a substituent; Ar1
and Ar2
are each an aromatic group; one of Ar1 and Ar2 is 1-naphthyl, 2-
naphthyl,
1-anthryl; one of T5 to T8 is a substituent; R15 to R18 are each H or
a

substituent; Ar3 to Ar6 are each an aromatic group; one of Ar3 to Ar6 is 1-naphthyl, 2-naphthyl or 1-anthryl]. The organic electroluminescence element contains the compounds in a light-emitting layer or a hole transport layer.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40844

(P2003-40844A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 7 C 211/57		C 0 7 C 211/57	3 K 0 0 7
211/61		211/61	4 C 0 3 4
C 0 7 D 217/02		C 0 7 D 217/02	4 H 0 0 6
237/30		237/30	
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 38 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-229392(P2001-229392)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大久保 康

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 押山 智寛

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

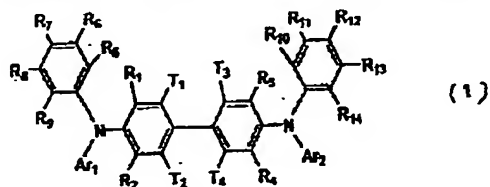
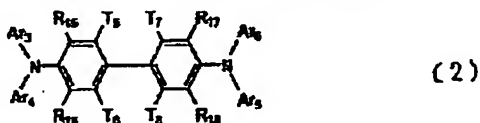
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれ等に用いる化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子およびそれに用いる化合物の提供。

【解決手段】 一般式(1)又は(2)で表される化合物。これら化合物を発光層又は正孔輸送層に含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

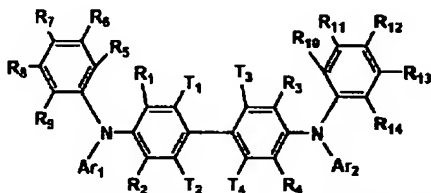
〔式中、T₅〜T₈の一つは置換基であり、R₁₅〜R₁₈は、水素原子又は置換基を表し、Ar₃〜Ar₆は芳香族基を表すが、Ar₃〜Ar₆の一つは1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基等である。〕〔式中、T₁〜T₄の一つは置換基であり、R₁〜R₁₄は水素原子又は置換基を表し、Ar₁及びAr₂は芳香族基を表すが、Ar₁及びAr₂の一つは1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基等である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物。

【化1】

一般式(1)



〔式中、T₁～T₄のうち少なくとも一つは置換基であり、R₁～R₁₄は各々、水素原子又は置換基を表し、Ar₁及びAr₂は各々、置換基を有してよい芳香族基を表すが、Ar₁及びAr₂の少なくとも一つは1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基又は芳香族複素環基である。〕

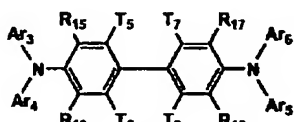
【請求項2】 前記一般式(1)において、T₁～T₄の全てが置換基であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項3】 前記一般式(1)において、R₁～R₁₄が各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基であることを特徴とする請求項1又は2記載の化合物。

【請求項4】 下記一般式(2)で表される化合物。

【化2】

一般式(2)



〔式中、T₅～T₈のうち少なくとも一つは置換基であり、R₁₅～R₁₈は各々、水素原子又は置換基を表し、Ar₃～Ar₆は各々、置換基を有してよい芳香族基を表すが、Ar₃～Ar₆の少なくとも一つは1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基又は芳香族複素環基である。〕

【請求項5】 前記一般式(2)において、T₅～T₈の全てが置換基であることを特徴とする請求項4記載の化合物。

【請求項6】 前記一般式(2)において、R₁₅～R₁₈が各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基であることを特徴とする請求項4又は5記載の化合物。

【請求項7】 請求項1～6の何れか1項記載の化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項8】 請求項7記載の素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 請求項1～6の何れか1項記載の化合物を発光層に含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 請求項1～6の何れか1項記載の化合物を正孔輸送層に含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 CIE色度座標のPurple Blue (紫青)、Blueish Purple (青紫)又はPurple (紫)の領域で発光することを特徴とする請求項8、9又は10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して、それぞれ400～500nm、501～600nm、601～700nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項8～11の何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下、有機ELとも略記する)素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関し、具体的には、発光型のマルチカラー又はフルカラーディスプレイ、表示パネルなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、更なる低消費電力で効率よく高輝度、長寿命に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

【0004】これ迄に様々な有機EL素子が報告されて

いるが、現在のところモノカラーもしくはエリアカラーでしか実用化が為されていない。

【0005】従来の有機EL素子のフルカラー化方式の一つに、青(B)、緑(G)、赤(R)の各画素を直接パターンニングする方式が考えられるが、これは発光素子を三色に塗り分ける必要があるため、製造時の歩留まりが悪く、又、色純度の高い赤色発光材料が見出されていないことも実用化の障害になっている。

【0006】又、特開平7-220871号等に記載の白色発光とカラーフィルターを組み合わせる方式では、光の利用効率が低いことや、白色の発光素子が寿命や発光効率が低いという欠点を有している。

【0007】更に、特開平3-152897号等に記載の青色発光材料を用いて、その青色を吸収してB、G、Rに発光する色変換層を塗設する方式では、発光素子を3色に塗り分ける必要がなく、製造時の歩留まりは改善される。更に、原理的には光の利用効率も高い。しかし、青色にEL発光する材料を使用し、色変換により赤色を出そうとすると、その色純度が悪いという欠点を有していた。これは、色変換する化合物としてストークスシフトの小さい有機化合物を複数使用しているため、青色から赤色に色変換する際に、複数回の色変換を行う必要があるからである。

【0008】本発明の有機EL素子のフルカラー化方式は、青紫～近紫外光の発光材料を用いて、その青紫～近紫外光の光を吸収してB、G、Rに発光する色変換層を塗設する方式を想定している。本発明のように青紫色～近紫外光の発光であれば、 Eu^{3+} 錯体や Eu^{3+} を含有する無機蛍光体のようなストークスシフトの大きい無機化合物を使用できる可能性があるため、1回の交換で赤色が出せ、赤色の色純度や発光効率を高くすることができ

る。

【0009】この方式を採用する場合、青紫～近紫外に発光する材料が必要であるが、従来青～青紫色の発光を示すものについては、発光輝度、及び発光寿命などの諸性能において、十分な性能を満たすものは未だに報告例がない。例えば、特開平3-152897号では、p-クオターフェニルを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が420nmに発光することが報告されているが、発光輝度が低く十分なものではなかった。

【0010】又、特開平11-26159号等に開示されるポリシラン系化合物を使用すると、比較的容易に紫外～近紫外の発光を得ることができるが、ポリシラン系化合物は一般に不安定であり、室温でこの発光を維持するのは難しく、室温下で発光するものも最近発見されているが、その発光効率は低く、又、有機EL素子として用いた場合には、発光寿命が極めて短いという欠点を有していた。

【0011】又、単に青紫～近紫外に蛍光発光を有する材料を有機EL素子として使用し、従来知られている正

孔注入層、又は正孔輸送層を積層するだけでは、所望の青紫～近紫外の発光を得ることができないことが判った。

【0012】正孔注入層に、4, 4', 4''-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(m-MTDATA)等、正孔輸送層に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジアミン(TPD)、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(α -NPD)等の従来知られている材料を用いて正孔注入層又は正孔輸送層とし有機EL素子に使用すると、発光層にそれよりも短波な青紫～近紫外に発光する材料を用いても、正孔注入層や正孔輸送層の化合物からの発光が得られてしまい、青色の発光しか得られないことが判った。

【0013】TPDは、従来、正孔輸送層の材料として知られているが、蛍光発光を有するため、発光材料としての用途も考えられる。しかし、その発光色は青色であり我々の目的には発光波長が長波すぎ適合しないものであった。

【0014】更に、TPD類似の化合物の記載のある特開平8-48656号、特開平10-88119号では、テトラアリールベンジジンの、それぞれ4個、2個のアリール基をビフェニル基に置き換えたベンジジン誘導体が、有機EL素子としての耐久性に優れ、好ましいものと開示されている。しかし、これらを発光材料として使用した場合、発光色はTPDよりも更に長波化し、青から青緑の発光色となるため、我々の目的には発光波長が長波すぎるために適合しないものであった。

【0015】又、特開平11-312586号には、NPDのうち二つのナフチル基をフェナントリル基に置き換えたベンジジン誘導体が、有機EL素子としての耐久性に優れ、好ましいものと開示されているが、これらの発光色は455nmに極大発光波長を有する青色発光であり、矢張り、我々の目的には発光波長が長波すぎるために適合しないものであった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、有機エレクトロルミネッセンス素子としては、発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する、長寿命で高輝度な有機EL素子が求められている。

【0017】従って本発明の目的は、青紫～近紫外に高輝度かつ長寿命に発光する新規な化合物、高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、製造が容易な有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも一つを提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下に示す構成により達成される。

【0019】1) 一般式(1)で表される化合物「化1」

上記一般式(1)において、2) $T_1 \sim T_4$ の全てが置換基であること、3) $R_1 \sim R_{14}$ が各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基であることが好ましい。

【0020】4) 一般式(2)で表される化合物「化2」

上記一般式(2)において、5) $T_5 \sim T_8$ の全てが置換基であること、6) $R_{15} \sim R_{18}$ が各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基であることが好ましい。

【0021】7) 1)～6)の何れか1項記載の化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0022】8) 7)記載の素子材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

9) 1)～6)の何れか1項記載の化合物を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】10) 1)～6)の何れか1項記載の化合物を正孔輸送層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】11) CIE色度座標のPurplish Blue(紫青)、Blueish Purple(青紫)又はPurple(紫)の領域で発光する8)、9)又は10)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】12) 前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して、それぞれ400～500nm、501～600nm、601～700nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層を少なくとも1層有する8)～11)の何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】以下、本発明を更に詳細に説明する。図1を用いて、有機EL素子の構造を説明する。有機EL素子は、発光層3と、陰極1、陽極5より構成される電極とで構成される。発光層3は陽極5及び陰極1に、それぞれ正孔輸送層4、電子輸送層2を介して挟持された構造を採っている。電極に電流を流すことにより、発光層3に含有される有機化合物が発光する。これは、陰極1と陽極5から正負のキャリアが注入され、有機層内でキャリアが移動し再結合することにより、化合物の一重項励起状態が形成され、この一重項励起状態から基底状態に失活する過程で化合物が発光するものと考えられている。

【0027】有機EL素子は、図1に示すように、色変換層7B、7G、7Rを設け、この色変換層7B、7G、7Rにより、発光層に含有される化合物の光を波長の異なる光に変換することができる。このような変換波

長の異なる色変換層を有する有機EL素子3種を設けることによってフルカラー化が可能になる。

【0028】本発明の有機EL素子のフルカラー化方式は、青紫～近紫外光の発光材料を用いて、その青紫～近紫外光を吸収してB、G、Rに発光する色変換層を塗設する方式を想定している。本発明のように青紫色～近紫外光の発光であれば、 Eu^{3+} 錯体や Eu^{3+} を含有する無機蛍光体のようなストークスシフトの大きい無機化合物を使用できる可能性があるため、一回の変換で赤色が出せ、赤色の色純度や発光効率を高くすることができる。

【0029】発明者らは、青紫～近紫外光に蛍光発光を有する材料としてTPDに注目し、そのテトラフェニルベンジジンのビフェニル部位を捻ることによる短波化について鋭意検討を行った。その結果、本発明の化合物を使用することにより、青紫～近紫外に高輝度かつ長寿命に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を作製することができた。

【0030】発光層の材料の蛍光発光が青紫色～近紫外光であれば、本発明の青紫色～近紫外光に蛍光発光を有する材料を正孔輸送材料として有機EL素子に使用することで、そのまま青紫色～近紫外光の発光を得ることができる。

【0031】本発明で言う発光層は、広義の意味では、陰極と陽極から成る電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極から成る電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層のことを指す。

【0032】通常、発光層は一对の電極の間に発光層を挟持される構造を採る。本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を有し、陰極と陽極で挟持された構造を採る。

【0033】具体的には、下記のような構造がある。

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極

(iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極

(iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

(v) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

更に、電子注入層と陰極との間に、陰極バッファ層(非化リチウム等)を挿入してもよい。又、陽極と正孔注入層との間に、陽極バッファ層(銅フタロシアニン等)を挿入してもよい。

【0034】上記発光層は、発光層自体に正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層等を設けてもよい。即ち、発光層に(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、

(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層

内部に提供し、これを発光につなげる発光機能、の内の少なくとも一つ以上の機能を有してもよく、この場合は、発光層とは別に正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層の少なくとも一つ以上は設ける必要がなくなることになる。又、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層等に発光する化合物を含有させることで、発光層としての機能を付与させてもよい。

【0035】尚、発光層は、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあってもよく、又、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、

【0036】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法など、公知の方法により薄膜化することで形成できるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0037】又、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されるように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm〜5μmの範囲である。

【0038】次に、本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物について詳述する。前記一般式(1)において、Ar₁、Ar₂は置換基を有してもよい芳香族基であり、少なくとも一つは1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、9-アントリル、1-ビレニル、2-ビレニル又は芳香族複素環基である。

【0039】R₁〜R₄は各々、水素原子又は置換基を表すが、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロ-*t*-ブチル、*t*-ブチル等）、シクロアルキル基（シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アラルキル基（ベンジル、2-フェネチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル、*p*-トリル、*p*-クロロフェニル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ブトキシ等）、アリールオキシ基（フェノキシ等）、アルケニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。又、これらの基は、更に上記置換基で置換されてもよく、又、互いに縮合して環を形成してもよい。ただし、R₁〜R₄の一つ以

上は置換基である。

【0040】前記一般式(2)において、Ar₃〜Ar₆は置換基を有してもよい芳香族基であり、少なくとも一つは1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、9-アントリル、1-ビレニル、2-ビレニル又は芳香族複素環基である。

【0041】R₁₅〜R₁₈は各々、水素原子又は置換基を表すが、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロ-*t*-ブチル、*t*-ブチル等）、シクロアルキル基（シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アラルキル基（ベンジル、2-フェネチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル、*p*-トリル、*p*-クロロフェニル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ブトキシ等）、アリールオキシ基（フェノキシ等）、アルケニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。又、これらの基は、更に上記置換基で置換されてもよく、又、互いに縮合して環を形成してもよい。ただし、R₁₅〜R₁₈の一つ以上は置換基である。

【0042】一般式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄としてはアルキル基が好ましく、中でも、これ等の何れか二つ、又は四つ全部がメチル基であることが特に好ましい。一般式(2)においても同様に、R₁₅〜R₁₈の何れか二つ、又は四つ全部がメチル基であることが特に好ましい。このように、ビフェニル基の中央に置換基を導入することで分子をより捻れた構造にすることができ、発光波長をより短波な青〜青紫色の発光色にすることができる。

【0043】本発明の有機化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（ミノルタ社製）で測定した結果をCIE色度座標に当て嵌めた時の色で決定され、測定結果がCIE色度座標の紫青の領域である「Purpleish Blue」、青紫の領域である「Blueish Purple」、又は紫の領域である「Purple」に入ることを言う。

【0044】一般式(1)、(2)で表される化合物は、ガラス転位温度(T_g)が高いことから、有機エレクトロルミネッセンス素子の材料としての熱安定性も十分にある。T_gは100度以上であることが好ましい。

【0045】一般式(1)、(2)で表される化合物は、高輝度に発光する化合物であることから、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含有させる発光する化合物として有用であることは勿論のこと、他にも上記性質を利用して、蛍光発光を利用した医薬品用の標識化合物等の材料としても用いることができる。

【0046】一般式(1)、(2)で表される化合物の分子量は500~2000の範囲内であることが好ましい。この範囲内の分子量であると、発光層を真空蒸着法により容易に作製することができ、有機EL素子の製造が容易になる。更に、有機EL素子中における有機化合物の熱安定性も良くなる。

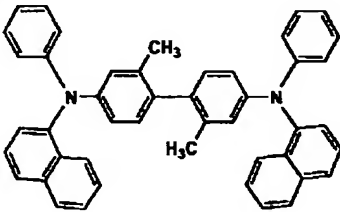
【0047】一般式(1)、(2)で表される化合物は、有機EL素子の発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層の何れの層にも用いることができる。好ましくは、発光層、又は正孔注入層、正孔輸送層である。

【0048】以下に、本発明における一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

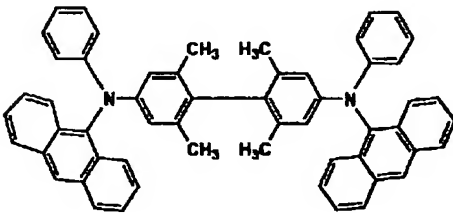
【0049】

【化3】

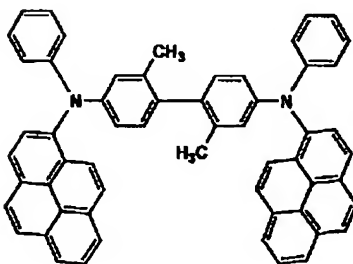
101



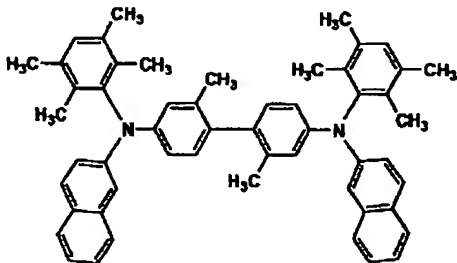
102



103



104



【0050】

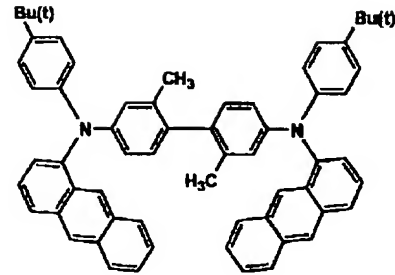
【化4】

40

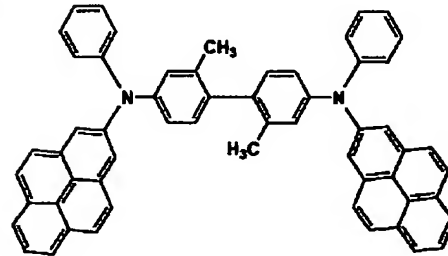
50

10

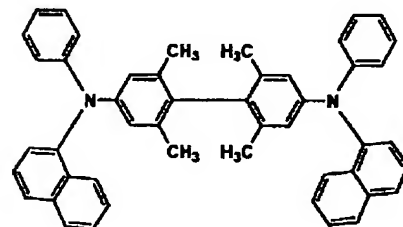
105



106

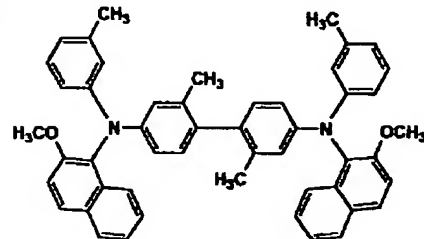


107



20

108

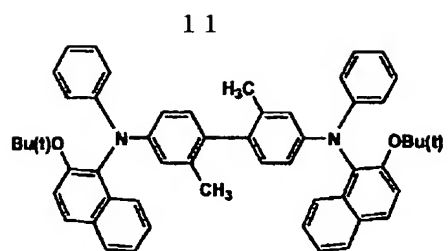


30

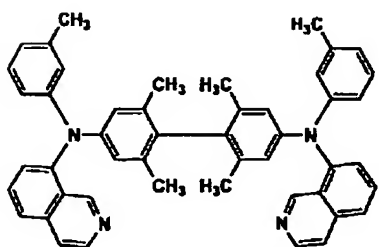
【0051】

【化5】

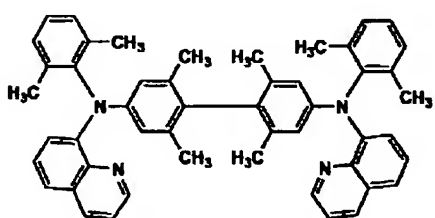
109



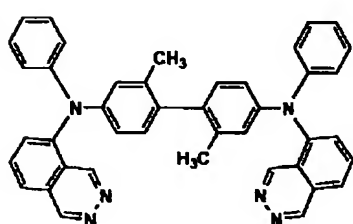
110



111



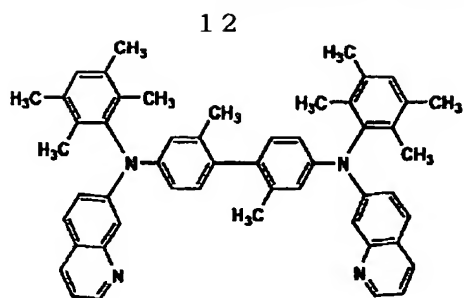
112



【0052】

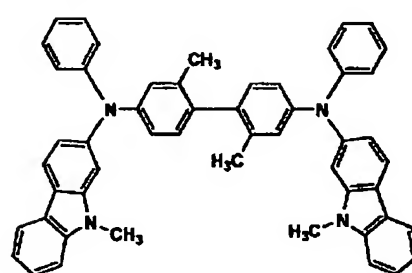
【化6】

113



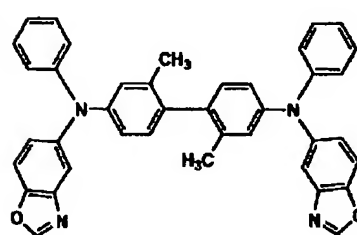
114

10



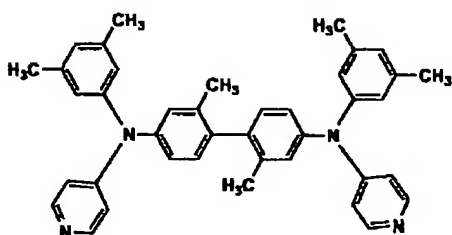
115

20



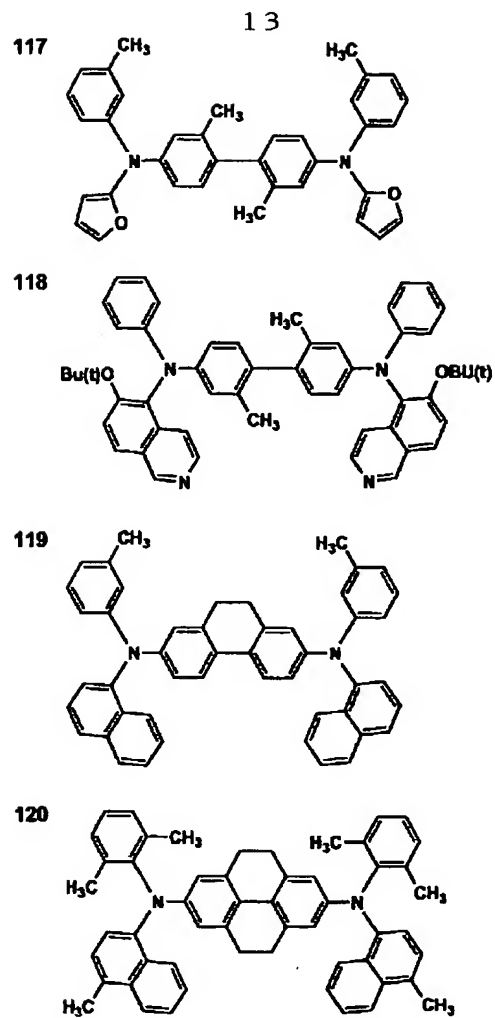
116

30

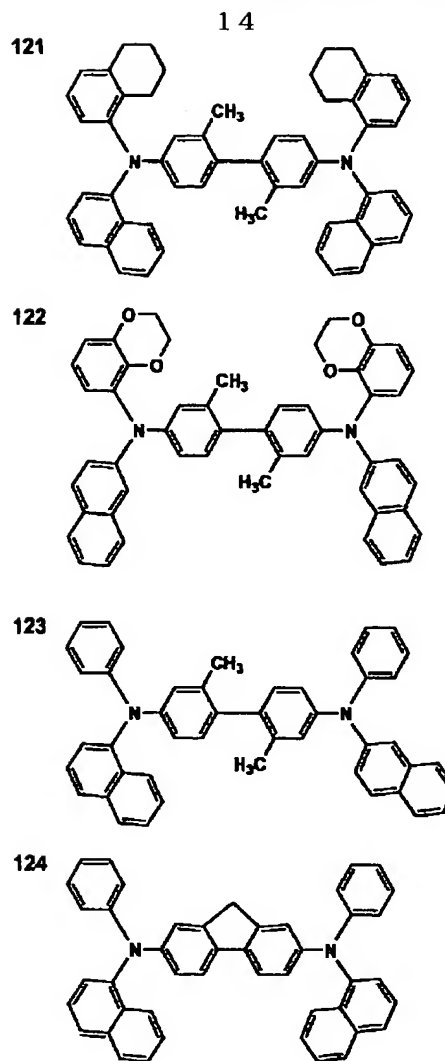


【0053】

【化7】



【0054】
【化8】



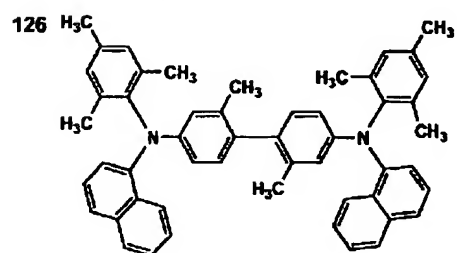
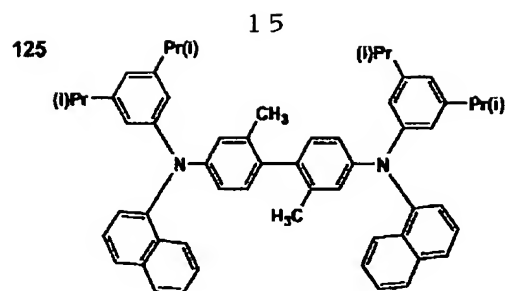
【0055】
【化9】

(9)

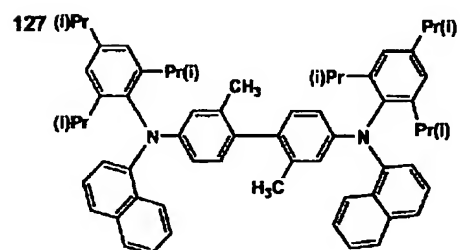
特開2003-40844

16

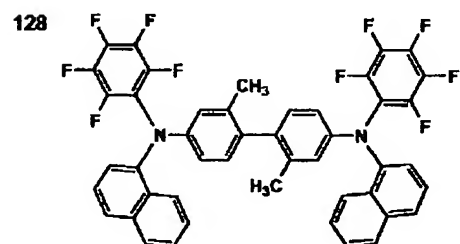
【0056】
【化10】



10



20



30

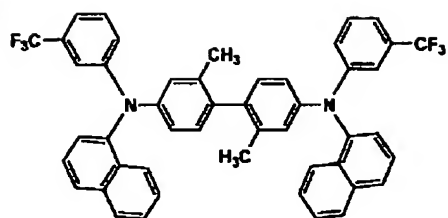
(10)

特開2003-40844

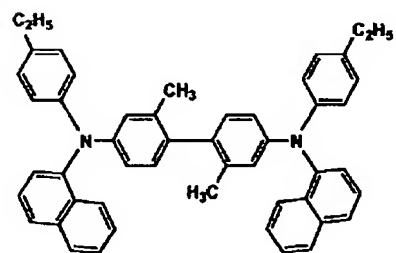
17

18

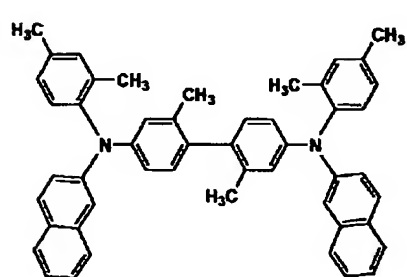
129



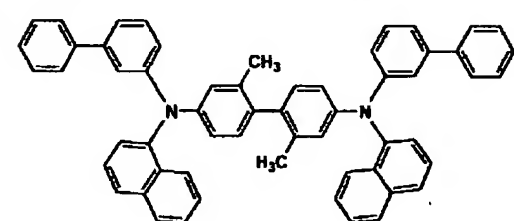
130



131



132

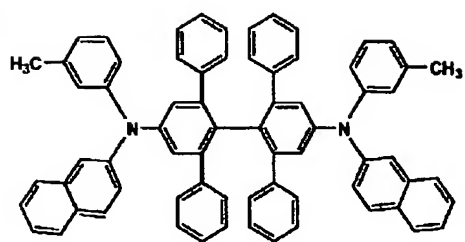


【0057】

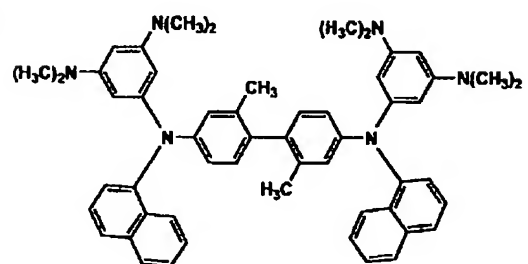
* * 【化11】

19

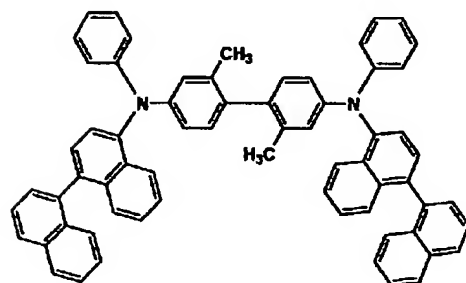
133



134

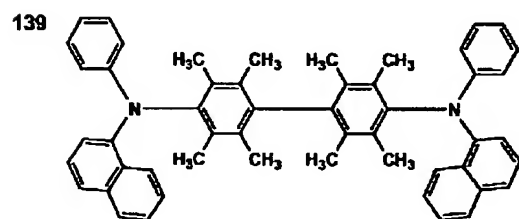
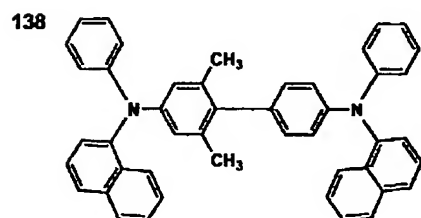
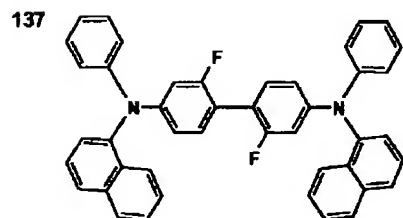
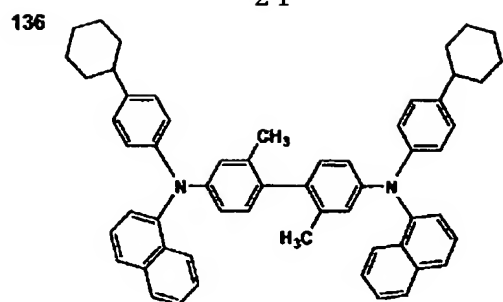


135



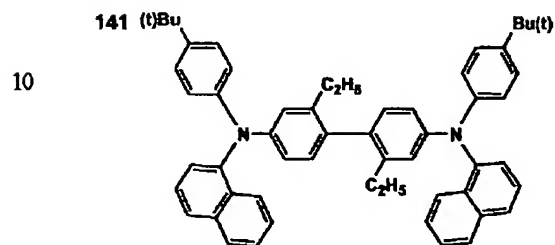
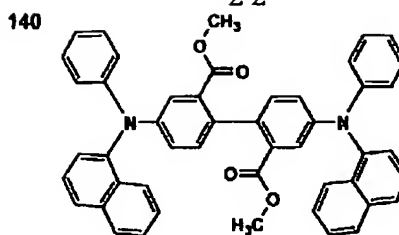
【0058】
【化12】

21

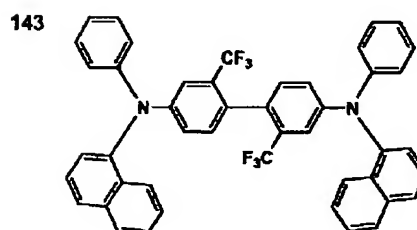
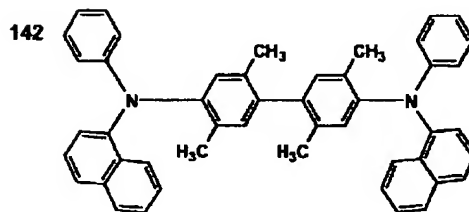


【0059】
【化13】

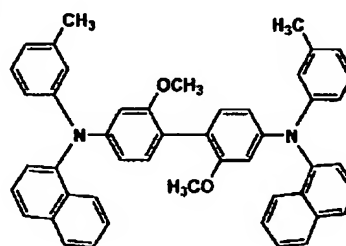
22



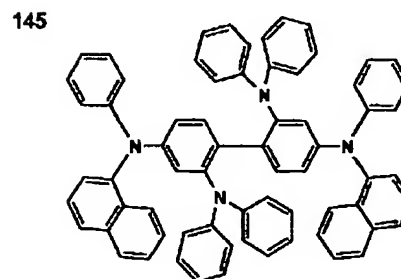
20



30 【0060】
【化14】
144

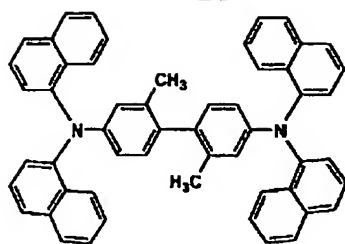


40

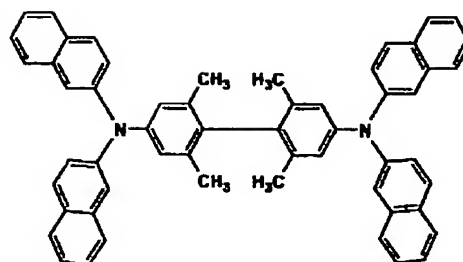


50 【0061】
【化15】

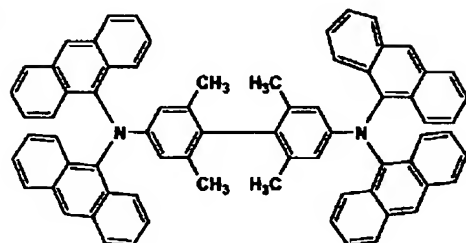
201



204

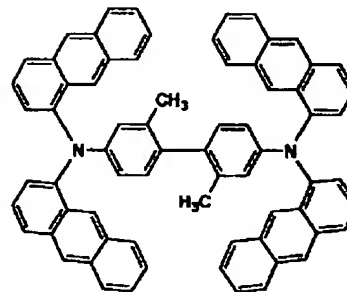


202

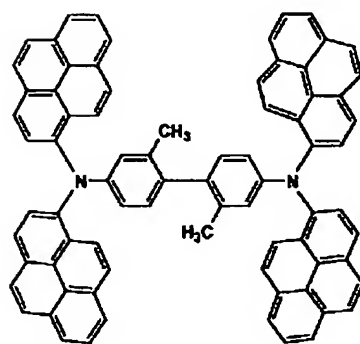


10

205

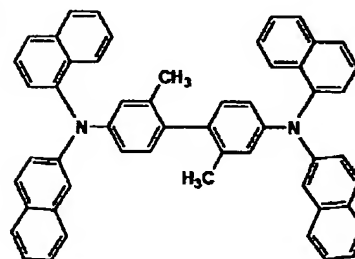


203



20

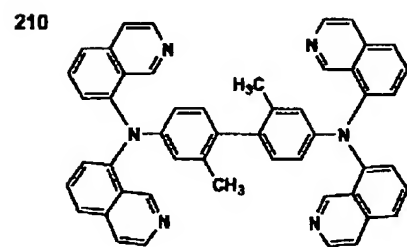
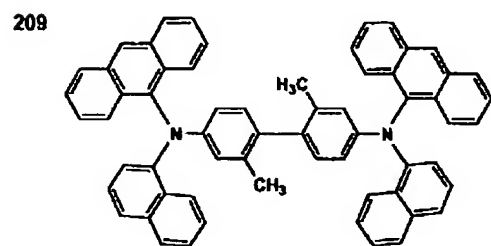
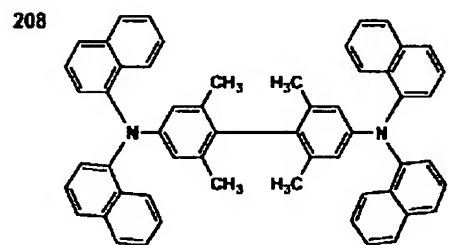
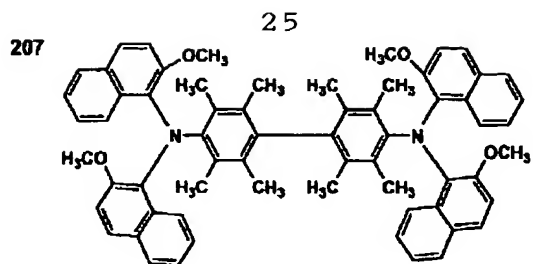
206



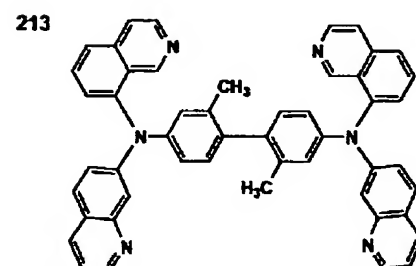
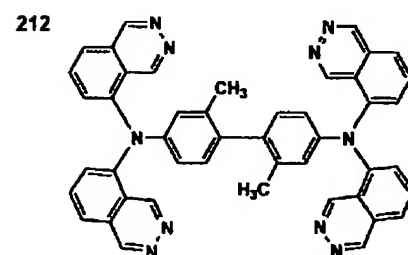
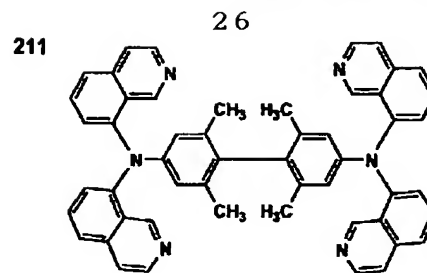
【0062】
【化16】

【0063】
【化17】

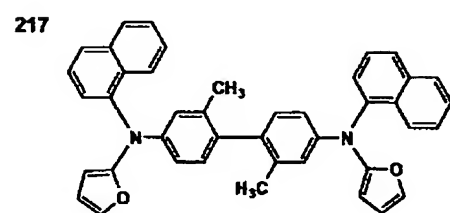
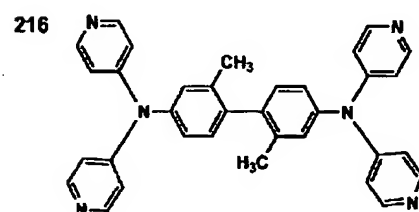
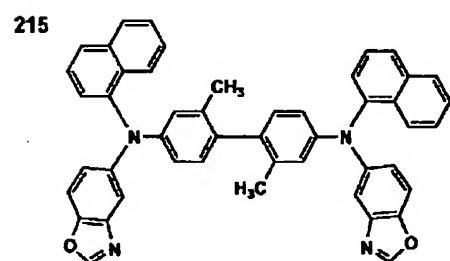
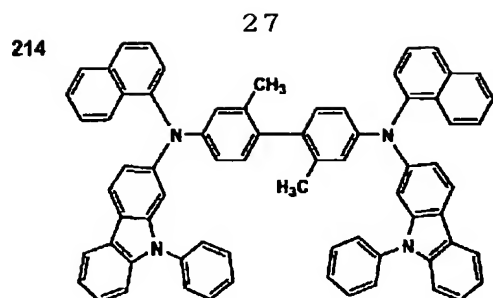
30



【0064】
【化18】

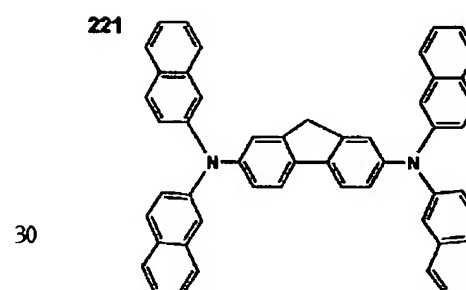
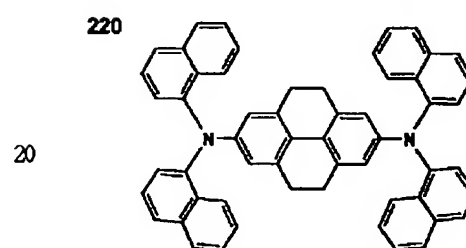
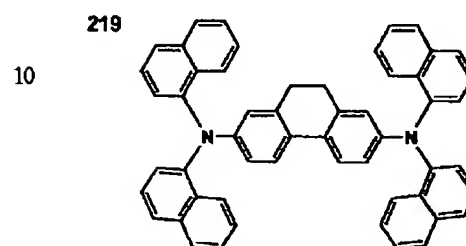
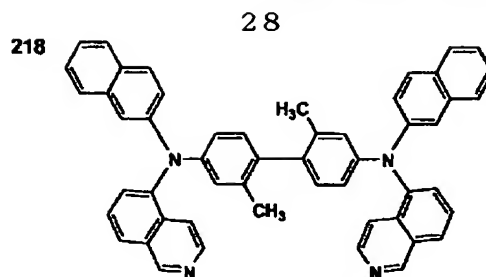


【0065】
【化19】



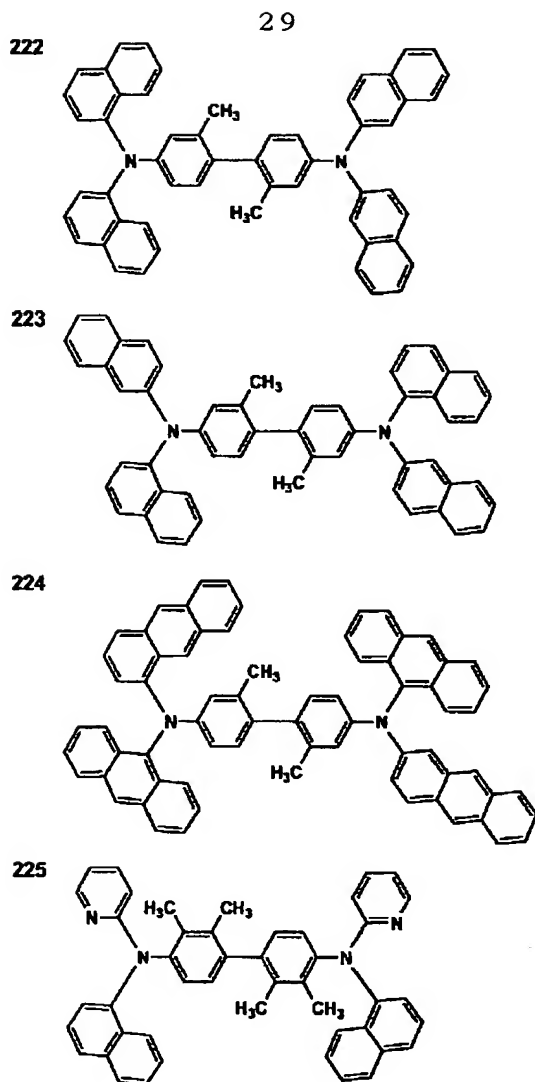
【0066】

【化20】

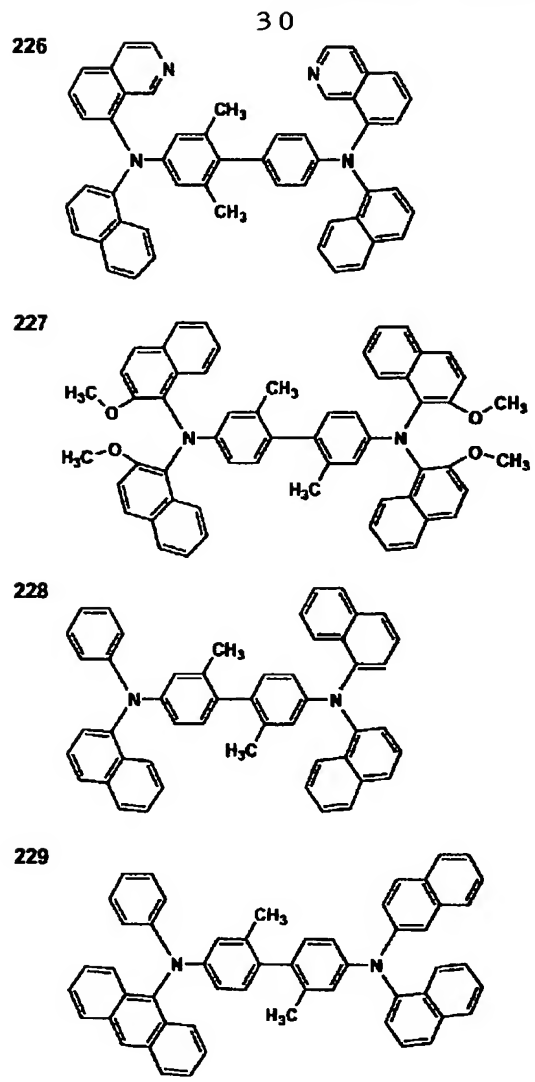


【0067】

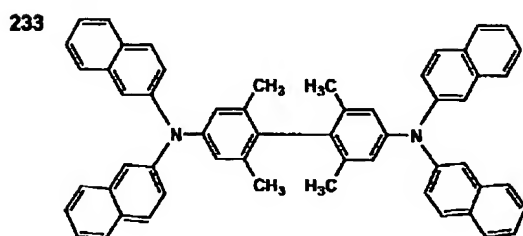
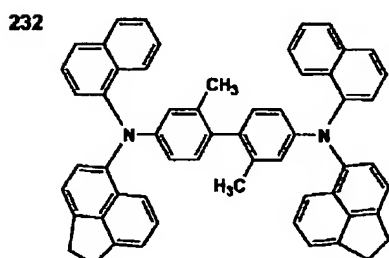
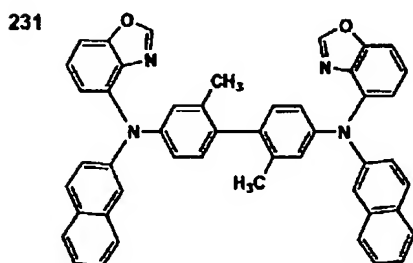
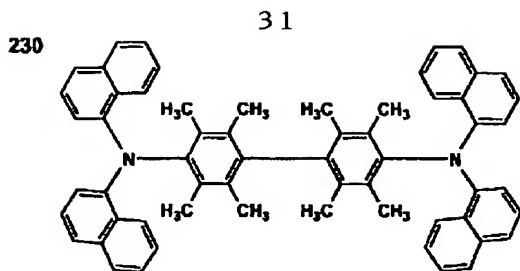
【化21】



【0068】
【化22】

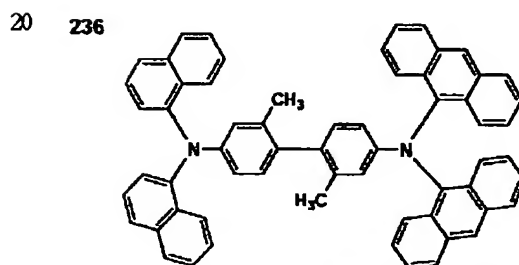
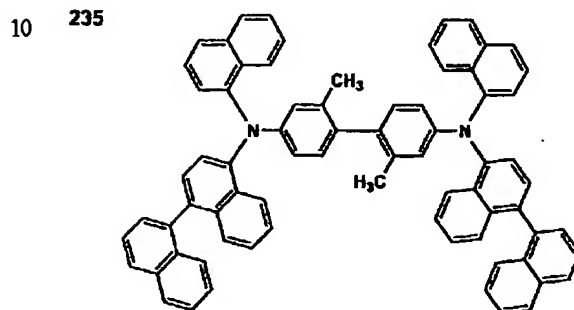
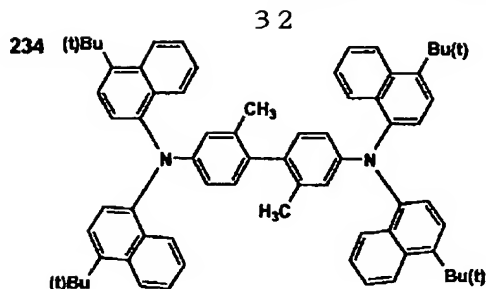


【0069】
【化23】



【0070】

【化24】



【0071】次に正孔注入層及び電子注入層について説明する。正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料（以下、正孔注入材料と言う）については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意に選択して用いることができる。

【0072】正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベ

ン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔注入材料として、上記のものを使用できるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0073】上記芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-〔4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル〕スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には、米国特許5, 061, 569号に記載される2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

【0074】又、*p*型-Si、*p*型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することで形成できる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm〜5μm程度である。

【0075】この正孔注入層は、上記材料の1種又は2種以上から成る1層構造であってもよく、又、同一組成もしくは異種組成の複数層から成る積層構造であってもよい。

【0076】電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料と

しては従来公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。

【0077】この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料と言う)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノンジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。又、特開昭59-194393号に記載される一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用い得ることが判った。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引性基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として使用できる。又、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入材料として使用できるし、正孔注入層と同様に*n*型-Si、*n*型-SiC等の無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0078】電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法など、公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

【0079】電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm〜5μmの範囲で選ばれる。電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上から成る1層構造でもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層から成る積層構造でもよい。

【0080】次に、有機EL素子を作製する好適な例として、前述の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極から成るEL素子について説明する。

【0081】まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質から成る薄膜を1μm以下、好ましくは10nm〜200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。

次に、この上に、素子材料である正孔注入層、発光層、

電子注入層の材料から成る薄膜を形成させる。更に、陽極と発光層又は正孔注入層の間、及び、陰極と発光層又は電子注入層との間には、バッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。

【0082】バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日、エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編、第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0083】陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0084】陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にも詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、弗化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、弗化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0085】上記バッファ層は極く薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1～100nmの範囲が好ましい。

【0086】上記基本構成層の他に、更に必要に応じて、その他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、及び「有機EL素子とその工業化最前線（前出）」、237頁等に記載される正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有してもよい。

【0087】バッファ層は、陰極バッファ層又は陽極バッファ層の少なくとも何れか一つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0088】次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は陰極と陽極から成る。この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

【0089】上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォ

トリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合は（100μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0090】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中でも、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。

【0091】上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることで作製できる。又、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が透明又は半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

【0092】次に有機EL素子の作製方法について説明する。薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られ易く、かつピンホールが生成し難い等の点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度10⁻⁶～10⁻³Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0093】これらの層の形成後、その上に陰極用物質から成る薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることで所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製

は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製することが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0094】このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5〜40V程度を印加すると、発光が観測できる。又、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になった時のみ発光する。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

【0095】次に色変換層について説明する。本発明で言う色変換層は、広義の意味では、有機EL素子の発光層から発せられる光を、異なる波長の光に変換する層のことを言う。具体的には、発光層から発せられる光を吸収して異なる波長の光を発する物質を含有する層のことを言う。

【0096】本発明の請求項8に係る有機EL素子は、色変換層として、発光層中の化合物の発光波長で励起して400〜500nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層、発光層中の化合物の発光波長で励起して501〜600nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層、発光層中の化合物の発光波長で励起して601〜700nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層の少なくとも何れか一つを有していることが好ましい。

【0097】色変換層に含有させる色変換材料を全て無機化合物にすることにより、フルカラー化された有機EL素子で、長寿命で消費電力の小さいものを提供できる。又、効率良くフルカラー化が達成されるのであれば、色変換層を4層以上有していても構わない。

【0098】有機EL素子の色変換層に含有する無機化合物は、無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体が好ましい。無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物に、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 等の希土類金属のイオンや Ag 、 Al 、 Mn 、 In 、 Cu 、 Sb 等の金属のイオンを賦活剤又は共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0099】更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_16O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8-2(X)Cl_2$ 〔ここで、Xはアルカリ土類金属を表す。尚、Xで表されるアルカリ土類金属は単一成分でも2種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよ

い。〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化珪素、磷酸、ハロ磷酸等が代表的具体例として挙げられる。

【0100】その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物及び硫化物、イットリウムやガドリウム、ランタン等の希土類金属の酸化物及びその酸化物の酸素の一部を硫黄原子に換えた(硫化物)もの、及び希土類金属の硫化物及びそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したもの等が挙げられる。

【0101】結晶母体の好ましい例を以下に列举する。
 $Mg_4GeO_5.5F$ 、 Mg_4GeO_6 、 ZnS 、 Y_2O_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_4 、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 GaS 、 SnO_2 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 Y_2SO_4 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2O_3 、 YVO_4 、 $Y(P, V)O_4$ 等。

【0102】以上の結晶母体及び賦活剤又は共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、特に元素組成に制限はなく、紫外領域の光又は紫色領域の光を吸収して可視光を発するものであればよい。

【0103】本発明において、無機蛍光体の賦活剤、共賦活剤として好ましいものは、 La 、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Yb 、 Pr 等に代表されるランタノイド元素のイオン、 Ag 、 Mn 、 Cu 、 In 、 Al 等の金属のイオンであり、そのドーパ量は母体に対して0.001〜100モル%が好ましく、0.01〜50モル%が更に好ましい。賦活剤、共賦活剤は、結晶母体を構成するイオンの一部を上記ランタノイドのようなイオンに置き換えることでその結晶の中にドーパされる。

【0104】蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば以下のような組成式になるが、賦活剤の量の大小は本質的な蛍光特性に影響を及ぼさないことが多いので、以下特に断りのない限り、下記xやyの数値は記載しないこととする。例えば $Sr_{4-x}Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}_x$ は、本発明においては $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$ と表記する。以下に代表的な無機系蛍光体(結晶母体と賦活剤によって構成される無機蛍光体)の組成式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0105】 $(Ba_xMg_{1-x})_{3-1-x-y}Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}_x, Mn^{2+}_y, Sr_{4-x}Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}_x, (Sr_{1-x}Ba_x)_{1-x}Al_2Si_2O_8 : Eu^{2+}_x, Ba_{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x, Sr_{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x, Mg_{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x, (BaSr)_{1-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x, Y_{2-x-y}SiO_5 : Ce^{3+}_x, Tb^{3+}_y, Sr_{2-x}P_2O_5 : Eu^{2+}_x, Sr_{2-x}P_2O_7 : Eu^{2+}_x, (Ba_yCa_xMg$

1-y-z) $(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}_x, \text{Sr}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_8$
 $2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}_x$.

【0106】x, y及びzは各々、1以下の任意の数を表す。以下に本発明に好ましく使用される無機蛍光体を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0107】〈青色発光・無機系蛍光体〉

BL-1: $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{4+}$
 BL-2: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-3: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-4: $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$
 BL-5: $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$
 BL-6: $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-7: $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$
 BL-8: $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8 : \text{Eu}^{2+}$
 BL-9: $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$
 BL-10: $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-11: $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-12: $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-13: $(\text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$
 BL-14: $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$
 BL-15: $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$

〈緑色発光・無機系蛍光体〉

GL-1: $(\text{BaMg})\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
 GL-2: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$
 GL-3: $(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-4: $(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-5: $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
 GL-6: $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-7: $(\text{BaCaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$
 GL-8: $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{-}2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-9: $\text{Zr}_2\text{SiO}_4, \text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
 GL-10: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-11: $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-12: $(\text{BaSr})\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$
 GL-13: $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$

〈赤色発光・無機系蛍光体〉

RL-1: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$
 RL-2: $\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-3: $\text{Ca}_2\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_6 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-4: $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-5: $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-6: $\text{CaS} : \text{Eu}^{3+}$
 RL-7: $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-8: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$
 RL-9: $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$
 RL-10: $\text{Mg}_4\text{GeO}_5.5\text{F} : \text{Mn}^{4+}$

RL-11: $\text{Mg}_4\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{4+}$

無機蛍光体は必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、更にはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

【0108】本発明で用いられるシランカップリング剤としては、日本ユニカー社発行(1997年8月2日)の「NUCシリコーン シランカップリング剤」カタログに記載されるものがそのまま使え、その具体例としては、例えばβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピル・トリプロピルオキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピル・プロピルオキシシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシプロピル)ジプロピルオキシシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0109】本発明で用いられる微粒子としては、無機微粒子であることが好ましく、例えばシリカ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の微粒子が挙げられる。

【0110】希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等を有するものが挙げられ、錯体を形成する有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系の何れでもよく、好ましくは下記一般式(B)で表される化合物が好ましい。

【0111】一般式(B) $\text{Xa}-(\text{Lx})-(\text{Ly})_n-(\text{Lz})-\text{Ya}$

式中、Lx、Ly、Lzは各々、独立に2個以上の結合手を持つ原子を表し、nは0又は1を表し、XaはLxの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表し、YaはLzの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表す。更にXaの任意の部分とLx、Yaの任意の部分とLzとは、それぞれ互いに縮合して環を形成してもよく、LxとLzは互いに縮合して環を形成してもよく、更に分子内に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、 $\text{Xa}-(\text{Lx})-(\text{Ly})_n-(\text{Lz})-\text{Ya}$ がβ-ジケトン誘導体やβ-ケトエステル誘導体、β-ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は-N(R₂₀₁)-に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテル又はチアクラウンエーテル又はクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子又は-N(R₂₀₁)-に置き換えたクラウンエーテルを表す場合には、芳香族炭化水素環

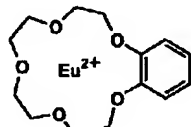
41

又は芳香族複素環は無くてもよい。ここでR₂₀₁は、水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基又はアリール基を表す。

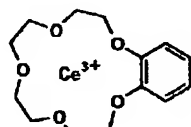
【0112】X_a及びY_aで表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

【0113】L_x、L_y、L_zで表される2個以上の結*

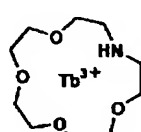
RE-1



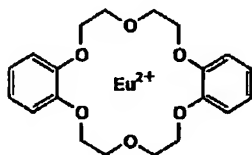
RE-2



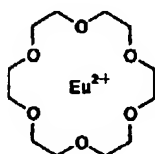
RE-3



RE-4



RE-5



42

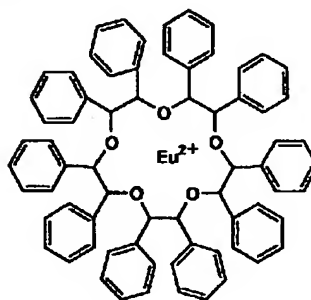
* 合手を持つ原子としては特に制限はなく、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、好ましいのは炭素原子である。

【0114】以下に一般式(B)で表される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

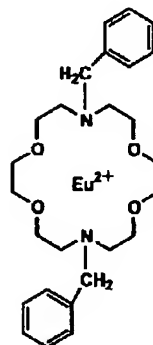
【0115】

【化25】

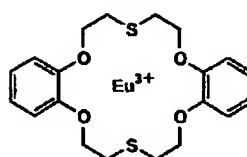
RE-6



RE-7

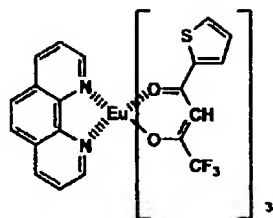


RE-8

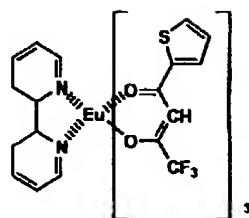


【0116】

※ ※【化26】

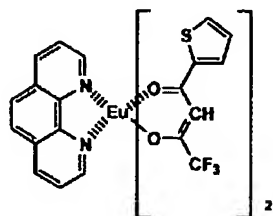
43
RE-9

RE-13

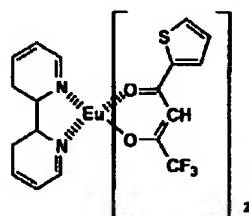


44

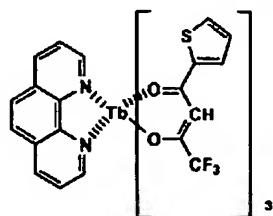
RE-10



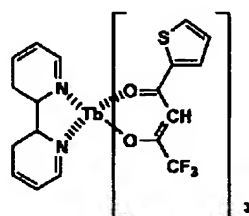
RE-14



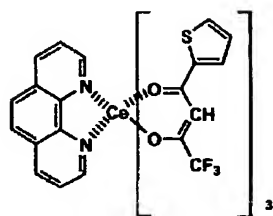
RE-11



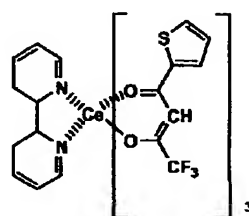
RE-15



RE-12

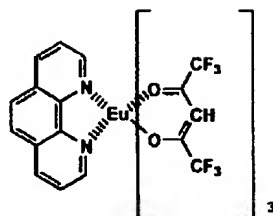


RE-16

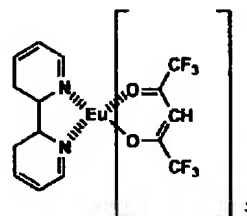


【0117】

* * 【化27】

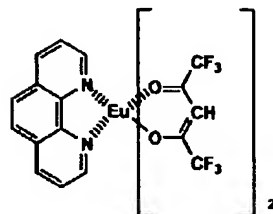
45
RE-17

RE-21

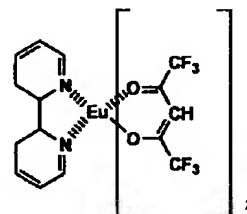


46

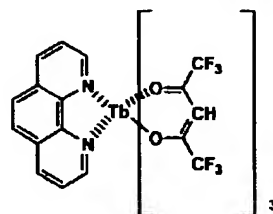
RE-18



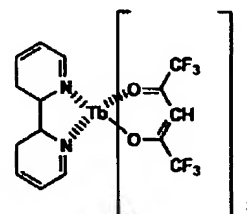
RE-22



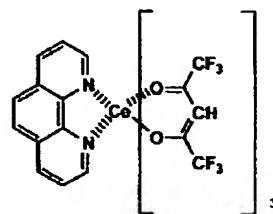
RE-19



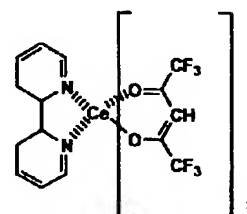
RE-23



RE-20

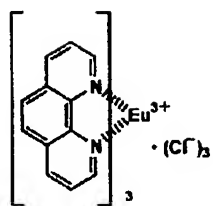


RE-24



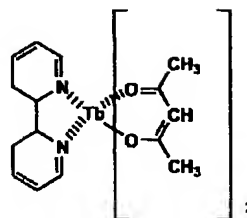
【0118】

* * 【化28】

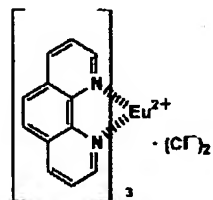
47
RE-25

RE-29

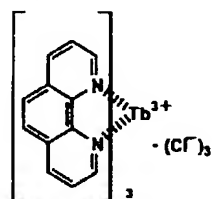
48



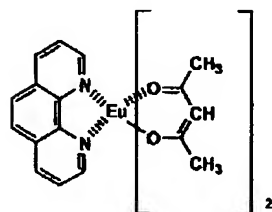
RE-26



RE-27

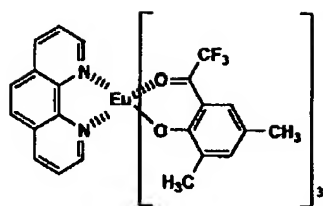


RE-28



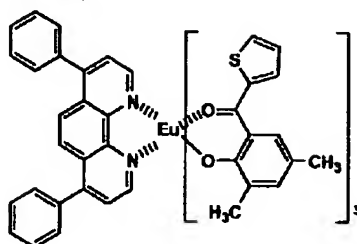
【0119】

* * 【化29】

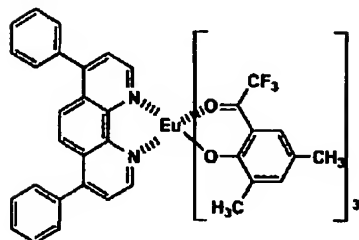
49
RF-1

50

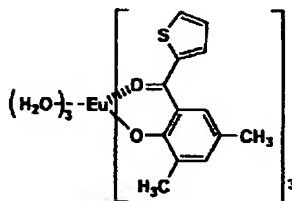
RF-5



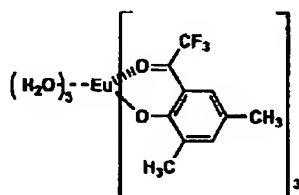
RF-2



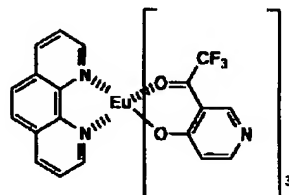
RF-6



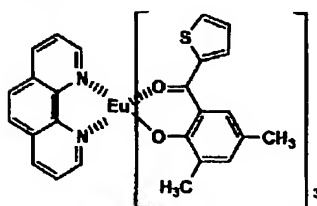
RF-3



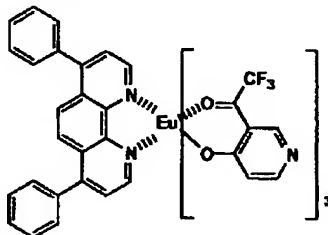
RF-7



RF-4

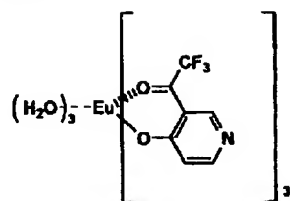


RF-8

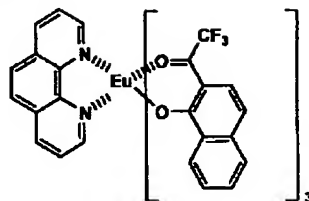


【0120】

* * 【化30】

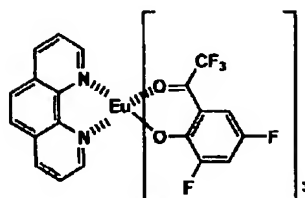
51
RF-9

RF-13

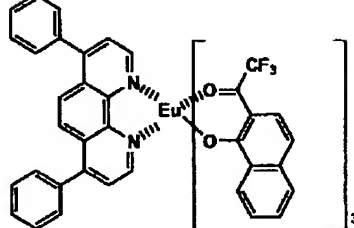


52

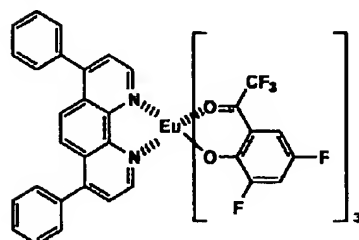
RF-10



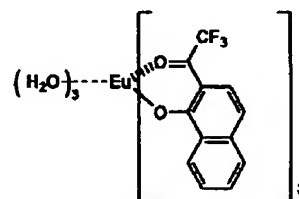
RF-14



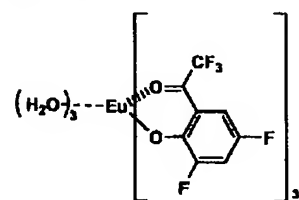
RF-11



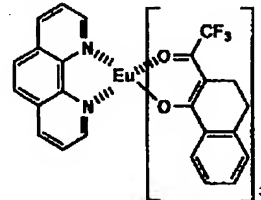
RF-15



RF-12

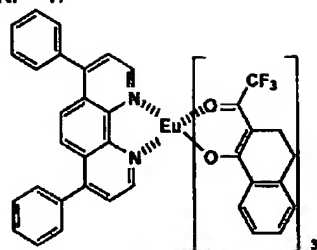


RF-16



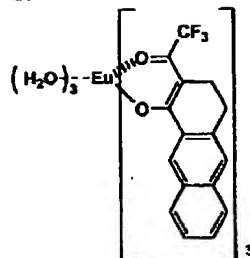
【0121】

* * 【化31】

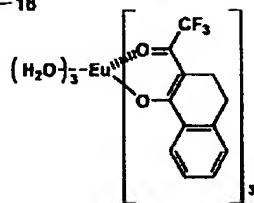
53
RF-17

RF-21

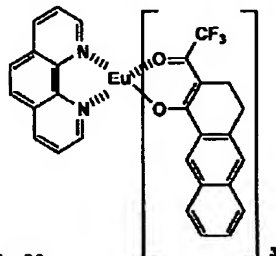
54



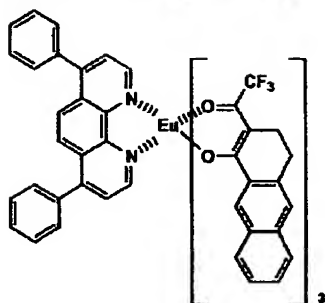
RF-18



RF-19



RF-20



【0122】次に素子の基盤について説明する。有機EL素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、又、透明のものであれば特に制限はない。本発明に好ましく用いられる基盤としては、例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0123】光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等から成るフィルム等が挙げられる。

*

*【0124】本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよい。特に、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもよい。

40 【0125】

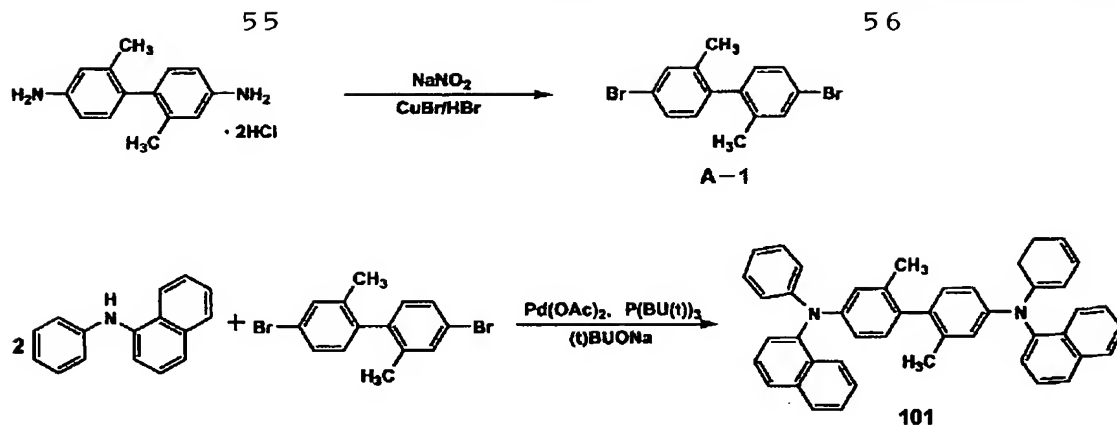
【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、特に断りなき限り、実施例中の「％」は「質量％」を示す。

【0126】まず、例示化合物101、124、107、201及び204の合成例を示す。

【0127】合成例1（化合物101の合成）

【0128】

【化32】



【0129】2, 2'-ジメチルベンジジン・塩酸塩 15.0 g を 47% 臭化水素水 100 ml と水 150 ml に溶かし、0 度に氷冷した。この溶液に、8.0 g の亜硝酸ナトリウムを 20 ml の水に溶かした水溶液を、液温を 0~3℃ に保ちながら滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌した（ジアゾニウム塩の作製）。

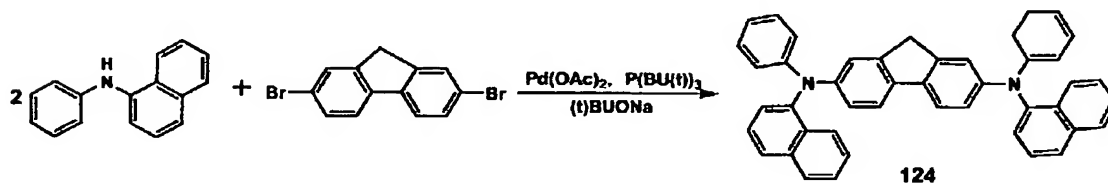
【0130】一方、臭化第一銅 17.0 g を 47% 臭化水素水 70 ml に溶かした溶液も 0 度に氷冷した。この溶液に、上記で作製したジアゾニウム塩の溶液を、液温を 0~5℃ に保ちながら滴下した。その後、30 分攪拌した後、80℃ まで液温を上げ 3 時間攪拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチルを、それぞれ 100 ml 添加し、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去し、酢酸エチルとヘキサン

* 【0131】次に、脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム 0.23 g と トリ-tert-ブチルホスフィン 1 ml を脱水キシレン 50 ml に溶解した。その後、A-1 を 3.0 g、フェニル・α-ナフチルアミン 4.8 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.2 g を添加し、120℃ で 4 時間加温・攪拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えて珪藻土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去し、トルエンとヘキサンの比が 1:7 のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的とする化合物 101 を 2.6 g 得た（収率 48%）。NMR 及びマススペクトルにより、化合物 101 であることを確認した。

【0132】合成例 2（化合物 124 の合成）

【0133】

【化 33】



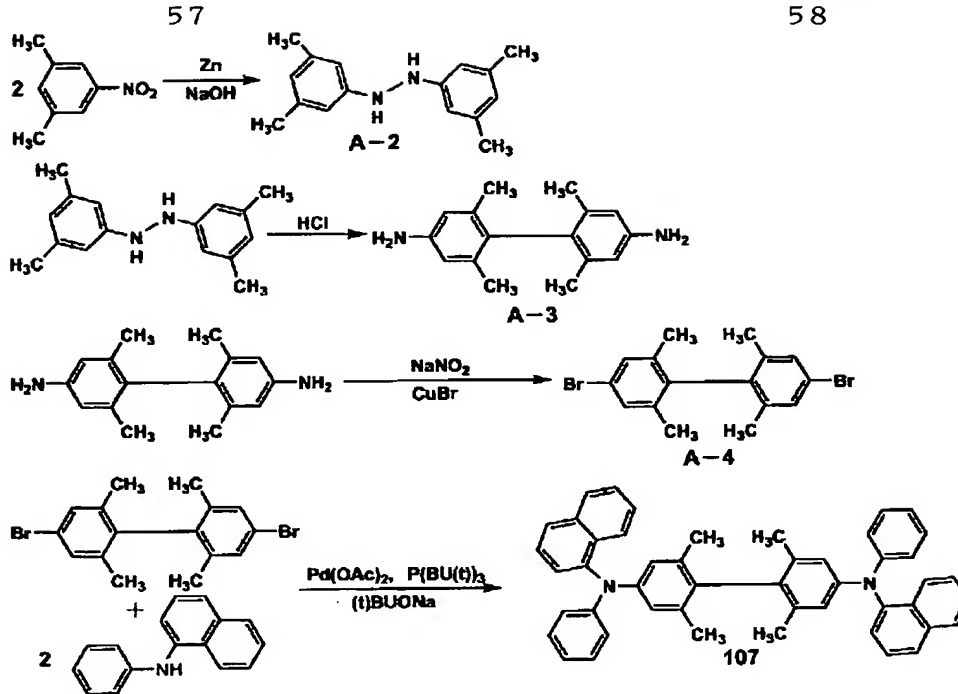
【0134】化合物（A-1）の代わりに、2, 7-ジプロモフルオレンを 1.62 g、フェニル・α-ナフチルアミン 2.7 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 1.25 g 用いることで、合成例 1 と同様にして化合物 124 を 1.60 g 得た（収率 52%）。NMR 及びマススペ

※クトルにより目的物であることを確認した。

【0135】合成例 3（化合物 107 の合成）

【0136】

【化 34】



【0137】3, 5-ジメチルニトロベンゼン20 g、亜鉛粉末50 gを、100 mlのエタノール中で加熱し、還流したところで加熱を止めてから30%水酸化ナトリウム水溶液100 mlを滴下した。沸騰が治まったら加熱を再開し、そのまま5時間還流を行った。不溶物を濾過した後、不溶物にはもう1度エタノール50 mlを加えて還流し、濾過した濾液をまとめてエタノールを溜去した。残査に酢酸エチル100 ml、30%酢酸-0.5 M重亜硫酸ナトリウム水溶液50 mlを加えて分液し、水50 mlで3回洗浄後、酢酸エチルを溜去して14.0 gの橙色の粗製物を得た。更にヘキサン中で再結晶を行うことにより、11.0 gの化合物(A-2)を得た。

【0138】化合物(A-2)11.0 gを、脱気した10%塩酸500 mlに溶解し、6時間還流した。放冷後、浮遊物を濾過し、20%水酸化ナトリウム溶液を白濁するまで加え、中和した。酢酸エチル200 mlを加えて抽出し、硫酸マグネシウムで有機相を脱水後、酢酸エチルを溜去し、10.0 gの赤紫色の粗製物を得た。ヘキサン：トルエン=2：1溶液で再結晶を行い、暗赤色の粉末7.1 gを得た(収率65%)。NMR、マススペクトル及びアミン発色試薬により化合物(A-3)であることを確認した。

【0139】化合物(A-3)3.4 gを、30 mlの10%硫酸に溶解し、氷浴中で亜硝酸ナトリウム2.1 *

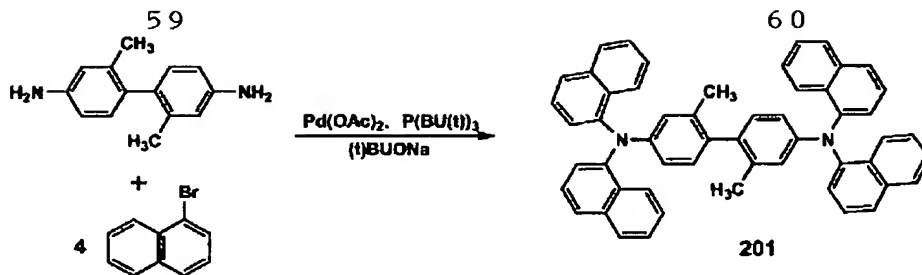
* 4 gを水21 mlに溶解した溶液を攪拌しながら滴下した。滴下後1時間攪拌した後、10%臭化銅(I)-48%臭化水素溶液214 ml中に注いだ。更に50℃に加熱して4時間攪拌した。放冷後、酢酸エチル150 mlで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を溜去し、酢酸エチルとヘキサンの比が1：5のカラムクロマトグラフィーで精製して化合物(A-4)を2.7 g得た(収率53%)。

【0140】脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.10 gとトリ-tert-ブチルホスフィン0.45 mlを脱水キシレン15 mlに溶解した。その後、化合物(A-4)を0.92 g、3-メチルジフェニルアミン1.05 g、ナトリウム-tert-ブトキシド0.55 gを添加し、120℃で4時間加温攪拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えて珪藻土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去し、トルエンとヘキサンの比が1：7のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的とする化合物107を0.79 g得た(収率49%)。NMR及びマススペクトルにより、目的化合物であることを確認した。

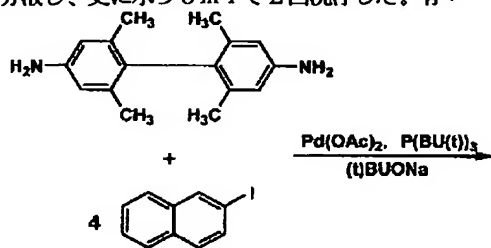
【0141】合成例4(化合物201の合成)

【0142】

【化35】



【0143】2, 2'-ジメチルベンジジン0.46 gと、1-ブロモナフタレン2.38 g、 t -ブトキシナトリウム1.10 g、酢酸パラジウム200 mg、トリ(t -ブチル)ホスフィン0.9 ml、脱水キシレン30 mlを200 mlフラスコに入れ、5時間還流した。反応終了後、反応溶液にテトラヒドロフラン30 ml、水30 mlを加えた反応液中の浮遊物をろ過して除いた。ろ液は分液し、更に水30 mlで2回洗浄した。有*



【0146】脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.16 gとトリ- t -ブチルホスフィン0.7 mlを脱水キシレン15 mlに溶解した。その後、前記化合物(A-3)を0.96 g、2-ヨードナフタレン4.17 g、ナトリウム- t -ブトキシド1.58 gを添加し、120℃で4時間加熱・攪拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えて珪藻土でろ過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去し、トルエンとヘキサンのが1:7のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的とする化合物204を1.22 g得た(収率41%)。NMR及びマスペクトルにより、目的化合物(204)であることを確認した。

【0147】実施例1

陽極として100 mm×100 mm×1.1 mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキド)を150 nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を i -プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

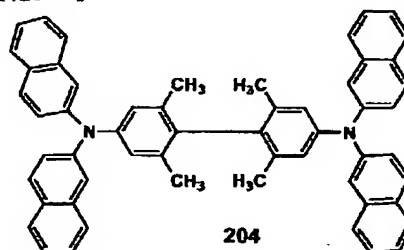
【0148】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、 m -MTDATXA 200 mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに比較化合物(1)を200 mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートにバ※50

* 機層を硫酸マグネシウムで脱水後、溜去して褐色の粗製物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、0.75 gの化合物201を得た(収率50%)。NMR及びマスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0144】合成例5(化合物204の合成)

【0145】

【化36】



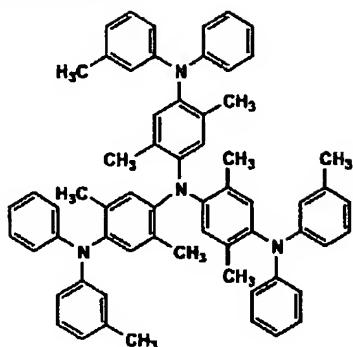
※スキャプロイン(BC)を200 mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 m -MTDATXAの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚33 nmの正孔輸送層を設けた。更に、比較化合物(1)の入った前記加熱ポートに通電して220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで前記正孔輸送層上に蒸着して膜厚33 nmの発光層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、BCの入った前記加熱ポートに通電して250℃まで加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚33 nmの電子注入層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0149】次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3 gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5 g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度1.5~2.0 nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る対向電極とすることにより、比較用の有機EL素子1-1を作製した。上記で使用した m -MTDATXA、BC、比較化合物(1)の構造を以下に示す。

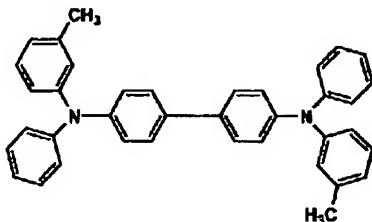
【0150】

【化37】

m-MTDATXA

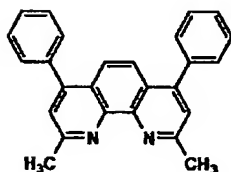


比較化合物(1)



20

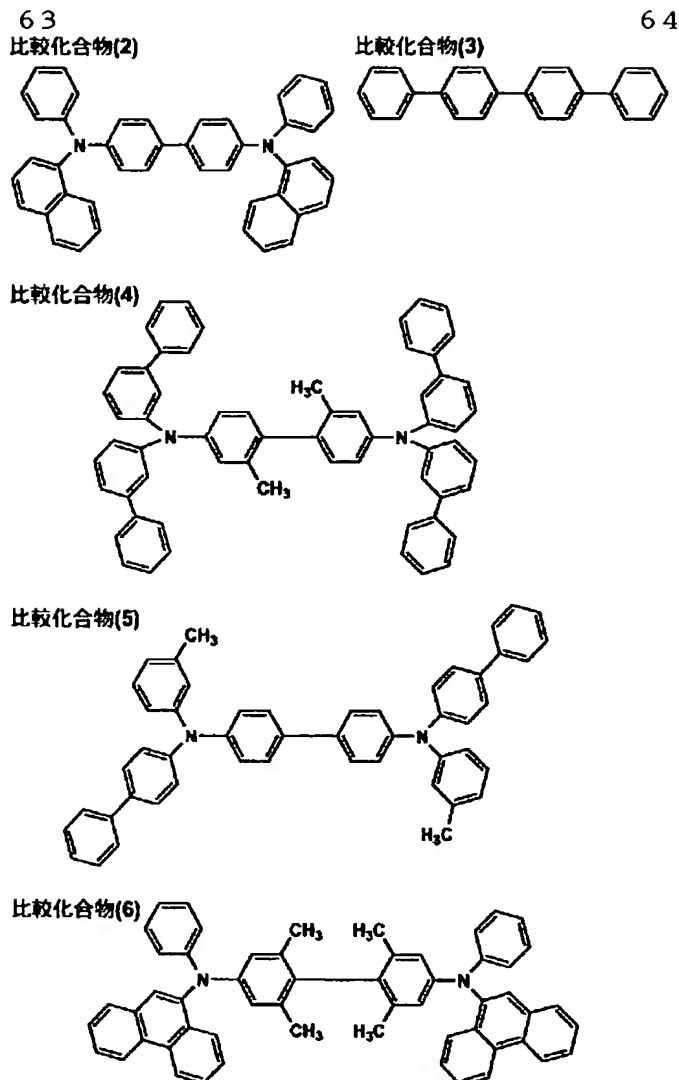
BC



【0151】上記において、発光層の比較化合物(1)を表1に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で、比較の有機EL素子1-2~1-6と、本発明の有機EL素子1-7~1-14を作製した。比較の有機EL素子1-2~1-6に用いた比較化合物(2)~(6)の構造を以下に示す。この中で、比較の化合物(6)は、特開平11-312586号に開示される化合物例中の一つである。

【0152】

10 【化38】



【0153】有機EL素子1-1～1-10に、素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀から成る対向電極を陰極として最高放射エネルギー及び発光寿命の評価を測定、評価した。

【0154】比較の有機EL素子1-1～1-5では、発光層の化合物からの青色又は紫青の発光が観測された。有機EL素子1-6では、電子輸送層のBCとエキサイプレックスを作るためか、黄緑色の発光が観測された。又、そのためか発光寿命も短かった。一方、本発明の有機EL素子1-7では、初期駆動電圧5Vで電流が流れ始め、発光層の化合物からの青紫色の発光を示した。最高放射エネルギーが9Vにおいて、6W/Sr・*

*m²であった。1-7の最高放射エネルギーを100とした時の有機EL素子試料それぞれの最高放射エネルギーの比の値(相対値)を表1に示す。

【0155】又、1-7の素子を窒素ガス雰囲気中にて寿命試験を行った結果、初期放射エネルギー1W/Sr・m²の半減期は1160時間であった。有機EL素子1-7の発光寿命を100とした時の有機EL素子試料それぞれの発光寿命の比の値(相対値)を、同様に表1に示す。

【0156】

【表1】

有機EL素子 No.	発光層の 化合物	最高放射 エネルギー	発光寿命	発光色
1-1(比較)	比較(1)	78	54	青
1-2(比較)	比較(2)	90	93	青
1-3(比較)	比較(3)	28	14	紫青
1-4(比較)	比較(4)	81	62	青
1-5(比較)	比較(5)	68	55	青
1-6(比較)	比較(6)	83	18	黄緑
1-7(本発明)	例示101	100	100	青紫
1-8(本発明)	例示107	133	143	青紫
1-9(本発明)	例示112	98	95	青紫
1-10(本発明)	例示124	102	117	青紫
1-11(本発明)	例示201	104	111	青紫
1-12(本発明)	例示204	125	133	青紫
1-13(本発明)	例示210	97	98	青紫
1-14(本発明)	例示211	109	107	青紫

【0157】表1から明らかなように、本発明の化合物を発光層に用いたエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度が高く、発光寿命が長いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。

【0158】尚、発光色によって視感度が大きく異なるため、輝度ではなく放射エネルギーで比較を行っている。

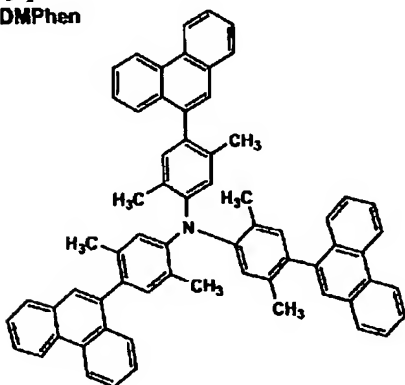
【0159】実施例2

発光層に使用する化合物をDMPhe_nとし、正孔輸送層に使用する化合物を表2に記載の化合物とした以外は実施例1と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子2-1~2-13を作製した。

【0160】

【化39】

DMPhe_n



*【0161】比較の有機EL素子2-1~2-5では、正孔輸送層の化合物からの青色、又は、紫青の発光が観測された。有機EL素子2-6では、発光層のDMPhe_nとエキサイプレックスを作るためか、黄緑色の発光が観測された。又、そのためか発光寿命も短かった。

20 【0162】本発明の有機EL素子2-7では、初期駆動電圧5Vで電流が流れ始め、青紫色の発光を示した。最高放射エネルギーが11Vにおいて、17W/Sr・m²であった。2-7の最高放射エネルギーを100とした時の有機EL素子試料それぞれの最高放射エネルギーの比の値(相対値)を表2に示す。

【0163】又、2-1の素子を窒素ガス雰囲気中にて寿命試験を行った結果、初期放射エネルギー1W/Sr・m²の半減期は380時間であった。他の素子の発光寿命は有機EL素子2-1の値を100とした時の相対値で表2に示した。

【0164】

【表2】

有機EL素子 No.	発光層の 化合物	最高放射 エネルギー	発光寿命	発光色
2-1(比較)	比較(1)	43	23	青
2-2(比較)	比較(2)	53	49	青
2-3(比較)	比較(3)	2	5	紫青
2-4(比較)	比較(4)	51	34	青
2-5(比較)	比較(5)	33	27	青
2-6(比較)	比較(6)	76	11	黄緑
2-7(本発明)	例示101	100	100	青紫
2-8(本発明)	例示107	155	141	青紫
2-9(本発明)	例示112	96	93	青紫
2-10(本発明)	例示124	131	124	青紫
2-11(本発明)	例示201	116	120	青紫
2-12(本発明)	例示204	142	129	青紫
2-13(本発明)	例示210	91	89	青紫
2-14(本発明)	例示211	104	119	青紫

【0165】表2から明らかなように、本発明の化合物を正孔輸送層に用いたエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度が高く、発光寿命が長いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。

【0166】実施例3

色変換フィルター付き有機EL素子について実施した。

【0167】(無機系蛍光体を用いた色変換フィルターの作製) 平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15g及びテグリスロキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて、開放系室温下に1時間攪拌した。この混合物と(RL-10)20gとを乳鉢に移し、よく搗り混ぜた後、70℃のオーブンで2時間、更に120℃のオーブンで2時間加熱し、表面改質した(RL-10)を得た。同様にして、(GL-13)、(BL-3)の表面改質も行った。

【0168】上記の表面改質を施した(RL-10)10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合溶液(300g)に溶解したブチラール(BX-1)30gを加え、攪拌した後、We t膜厚200μmでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100℃のオーブンで4時間加熱乾燥して、本発明の色変換フィルター(F-R)を作製した。又、これと同じ方法で(GL-3)、(BL-3)を塗設した色変換フィルター(F-G)、(F-B)を作製した。

*【0169】実施例1、2で作製した有機EL素子1-1~1-14、2-1~2-14の基板上に、青色変換層として、色変換フィルター(F-B)、緑色変換層として色変換フィルター(F-G)、赤色変換層として色変換フィルター(F-R)を、それぞれ1.5mm間隔で塗設して、有機EL素子3-1~3-28を作製した。

【0170】有機EL素子3-1~3-20の各々に、温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で9V直流電圧を印加し、各青、緑、赤の発光輝度、輝度の半減する時間、及び色度座標をミノルタ社製CS-1000を用いて測定した。

【0171】比較の有機EL素子3-1~6、15~20では、有機EL素子からの発光が青色で蛍光体の吸収と合っていないため、又は発光が弱いため、青、緑、赤への色変換効率では低かった。一方、本発明の有機EL素子3-7~14、21~28では、有機EL素子からの青紫色の発光で蛍光体が励起され、良い効率で青、緑、赤への高い色変換効率が達成された。各素子の最高到達輝度、発光寿命は有機EL素子3-7の最高到達輝度、発光寿命を100とした時の相対値で表した。

【0172】結果を表3、表4に示す。

【0173】

【表3】

*

有機EL素子 No.	発光層の 化合物	最高到達亮度			輝度半減時間		
		R	G	B	R	G	B
3-1(比較)	比較(1)	3	2	2	15	16	14
3-2(比較)	比較(2)	3	3	2	39	41	40
3-3(比較)	比較(3)	20	23	19	11	12	10
3-4(比較)	比較(4)	13	18	15	33	47	42
3-5(比較)	比較(5)	9	12	11	35	45	50
3-6(比較)	比較(6)	0	0	0	—	—	—
3-7(本発明)	例示101	100	100	100	100	100	100
3-8(本発明)	例示107	131	133	128	140	135	141
3-9(本発明)	例示112	97	97	95	97	94	100
3-10(本発明)	例示124	90	88	84	119	114	117
3-11(本発明)	例示201	107	104	103	100	102	98
3-12(本発明)	例示204	125	119	120	133	128	135
3-13(本発明)	例示210	101	102	96	91	89	93
3-14(本発明)	例示211	111	107	104	111	108	109
3-15(比較)	比較(1)	71	77	65	23	26	33
3-16(比較)	比較(2)	79	88	84	50	55	51
3-17(比較)	比較(3)	3	9	5	2	5	5
3-18(比較)	比較(4)	83	91	77	61	72	69
3-19(比較)	比較(5)	85	89	84	53	61	55
3-20(比較)	比較(6)	0	0	0	—	—	—
3-21(本発明)	例示101	161	168	171	222	223	218
3-22(本発明)	例示107	256	246	252	313	309	315
3-23(本発明)	例示112	155	149	151	205	196	199
3-24(本発明)	例示124	200	193	205	277	276	260
3-25(本発明)	例示201	188	190	165	258	263	258
3-26(本発明)	例示204	233	226	211	299	286	293
3-27(本発明)	例示210	146	140	144	202	206	198
3-28(本発明)	例示211	177	168	159	234	231	224

R: 赤色変換層 G: 緑色変換層 B: 青色変換層

【0174】

* * 【表4】

有機EL素子 No.	発光層の 化合物	CIE色度座標 (x,y)	発光色
3-1(比較)	比較(1)	(0.15,0.15)	青
3-2(比較)	比較(2)	(0.15,0.15)	青
3-3(比較)	比較(3)	(0.16,0.08)	紫青
3-4(比較)	比較(4)	(0.16,0.13)	青
3-5(比較)	比較(5)	(0.15,0.12)	青
3-6(比較)	比較(6)	(0.38,0.51)	黄緑
3-7(本発明)	例示101	(0.19,0.08)	青紫
3-8(本発明)	例示107	(0.19,0.08)	青紫
3-9(本発明)	例示112	(0.19,0.08)	青紫
3-10(本発明)	例示124	(0.21,0.10)	青紫
3-11(本発明)	例示201	(0.20,0.09)	青紫
3-12(本発明)	例示204	(0.20,0.09)	青紫
3-13(本発明)	例示210	(0.20,0.09)	青紫
3-14(本発明)	例示211	(0.20,0.09)	青紫
3-15(比較)	比較(1)	(0.20,0.05)	青紫
3-16(比較)	比較(2)	(0.20,0.05)	青紫
3-17(比較)	比較(3)	(0.20,0.05)	青紫
3-18(比較)	比較(4)	(0.20,0.05)	青紫
3-19(比較)	比較(5)	(0.20,0.05)	青紫
3-20(比較)	比較(6)	(0.17,0.65)	緑
3-21(本発明)	例示101	(0.20,0.05)	青紫
3-22(本発明)	例示107	(0.20,0.05)	青紫
3-23(本発明)	例示112	(0.20,0.05)	青紫
3-24(本発明)	例示124	(0.20,0.05)	青紫
3-25(本発明)	例示201	(0.20,0.05)	青紫
3-26(本発明)	例示204	(0.20,0.05)	青紫
3-27(本発明)	例示210	(0.20,0.05)	青紫
3-28(本発明)	例示211	(0.20,0.05)	青紫

【0175】表3より明らかなように、本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度、発光寿命が高いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。

【0176】

【発明の効果】本発明によって、青紫～近紫外で発光する高輝度で長寿命の有機EL素子を得ることができた。

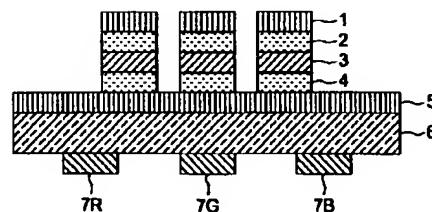
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す断面図。

*【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 電子輸送層
- 3 発光層
- 4 正孔輸送層
- 5 陽極
- 6 ガラス基板
- 7R 赤色変換層
- 7G 緑色変換層
- 7B 青色変換層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 9 K 11/06	6 3 5	C 0 9 K 11/06	6 3 5
	6 4 5		6 4 5
	6 5 0		6 5 0
	6 5 5		6 5 5
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E
33/14		33/14	B
33/22		33/22	D

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 CA01 CB01
 DA01 DB03 EB00
 4C034 AA00 AA10
 4H006 AA01 AB92